

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 084 198 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.07.2002 Patentblatt 2002/30

(51) Int Cl.7: **C09C 3/08**, C09C 3/10,
C09C 3/12

(21) Anmeldenummer: **99932617.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE99/01333

(22) Anmeldetag: **03.05.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/57204 (11.11.1999 Gazette 1999/45)

(54) **MIT REAKTIVEN ORIENTIERUNGSHILFSMITTELN BESCHICHTETE EFFEKTPIGMENTE**
EFFECT PIGMENTS COATED WITH REACTIVE ORIENTATION AUXILIARY AGENTS
PIGMENTS A EFFET RECOUVERTS D'AUXILIAIRES D'ORIENTATION REACTIFS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: **06.05.1998 DE 19820112**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(73) Patentinhaber: **ECKART-WERKE STANDARD**
BRONZEPULVER-WERKE
CARL ECKART GMBH & CO.
D-90763 Fürth (DE)

(72) Erfinder:

- **GREIWE, Klaus**
D-91207 Lauf (DE)
- **KIEHL, Alfred**
D-91220 Schnaittach (DE)

(74) Vertreter:

LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ & SEGETH
Postfach 3055
90014 Nürnberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 634 459 **WO-A-96/32446**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente, deren Oberfläche mit Orientierungshilfsmitteln modifiziert ist.

5 [0002] In der Literatur (EP 0 634 459 A2) ist die Beschichtung von Perlglanzpigmenten mit Alkylsilanen zur Verbesserung der Orientierung der Pigmente im umgebenden Medium (Lack, Gießharz, etc.) beschrieben. Das dort angewandte Modifizierungsverfahren steuert das Benetzungsverhalten der Perlglanzpigmente durch das Einbringen von hydrophobierenden Alkylsilanen und führt zu einem leafing-Verhalten, wie es auch bei Metalleffektpigmenten bekannt ist.

10 [0003] Durch das Aufbringen von Stearinsäure auf der Pigmentoberfläche können Aluminiumpigmente ebenfalls stark hydrophobiert werden, was dann zu einer schlechteren Benetzung der Pigmente durch die einzelnen Komponenten des Lacks führt. Die Pigmente reichern sich dann an den Grenzflächen (bzw. der Oberfläche) des flüssigen Lackfilms an. Da dies nach der Aushärtung des Lackfilms zu Beschichtungen mit hoher Brillanz führt, spricht man hier von einem guten Orientierungsverhalten der Pigmente ("leafing Effekt"). Die an der Oberfläche orientierten Aluminiumpigmente sind aber nicht besonders bewitterungsbeständig, da sie nicht im Lackfilm eingeschlossen sind und so vor Korrosion geschützt sind. In Automobil-Metallic-Lacken, die besonders hohen Bewitterungsstabilitäten genügen müssen, werden daher nur non-leafing (gut benetzbare) Aluminiumpigmente eingesetzt. Lacke im Automobilbereich weisen einen Schichtaufbau auf, der bei Metalllackierungen in der Regel aus fünf Schichten besteht. Auf dem metallischen Substrat befindet sich eine Phosphatschicht, gefolgt von einer kathodischen Tauchlackierung (KTL), einer Füllerschicht (Ausgleich von Unebenheiten, etc.), dem Basislack und schließlich dem Klarlack. Die eigentliche effektgebende Schicht ist der Basislack, der in der Regel eine Mischung von Metallpigmenten und Perlglanzpigmenten enthält und heute bereits in vielen Fällen als Wasserlack eingestellt wird. Der Klarlack dient zum Schutz des Basislackes und zum "Glätten" der Oberfläche.

[0004] Eine wichtige Prüfung der Beständigkeit von Metalllackierungen ist der sogenannte Schwitzwassertest. Hierbei wird die komplette Beschichtung einer Kondenswasserprüfklimat ausgesetzt (DIN 50 017) und anschließend auf ihre mechanische Festigkeit und Optik geprüft. Im idealen Fall dürfen sich die Eigenschaften der Beschichtung vor und nach dem Test nicht verändern. Im ungünstigeren Fall kommt es zu einem Haftungsverlust zwischen Basislack und Klarlack oder zu einem Haftungsverlust zwischen den Effektpigmenten und dem Basislack. Erkennbar sind solche Veränderungen in der Gitterschnittprüfung oder dem Steinschlagtest. Bei negativem Testergebnis kommt es zur teilweisen Ablösung des Klarlacks vom Basislack oder sogar zum völligen Auseinanderbrechen der Basislacksschicht. Darüber hinaus sind unter Umständen auch optische Veränderungen durch die Einwirkung von Wasserdampf auf die Beschichtung zu beobachten (Vergrauung, Quellung, etc.).

35 [0005] Ein Nachteil der Beschichtung von Effektpigmenten mit hydrophobierenden Alkylsilanen (z.B. EP 0 634 459 A2) sind die schwachen Bindungskräfte an der Grenzfläche Pigment/Bindemittel (van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken). Aufgrund dieser schwachen Bindungskräfte werden die Pigmente insbesondere in wässrigen Lacksystemen unvollständig benetzt, was zu einer schlechten Einbindung der Pigmente in die Beschichtung führt. Dadurch wird sowohl die Haftung der Pigmente in der Basislacksschicht als auch die Haftung zwischen Basislack und Klarlack verschlechtert. Diese schlechtere Haftung führt dann zu schlechteren Ergebnissen im Schwitzwassertest.

40 [0006] Durch die Diffusion von Wasserdampf durch den Klarlack hindurch in den Basislack wird die Adhäsion zwischen beiden Schichten im Schwitzwassertest stark beeinträchtigt, falls es zur Kondensation von Wasser zwischen Basislack und Klarlack kommt. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die beschichteten Pigmente nicht oder nur schlecht durch die Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks (organisches Lösungsmittel und/oder Wasser) benetzbar sind, weil die Pigmente sich dann an der Oberfläche des Basislackes befinden und direkten Kontakt zum Klarlack haben. In diesem Fall führt die verringerte Kondenswasserbeständigkeit unter Umständen zum völligen Auseinanderbrechen der Lackschichten bei der Einwirkung von Scherkräften (Gitterschnitt, Steinschlagtest, etc.).

45 [0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Effektpigmente bereitzustellen, die einerseits leicht vom Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks benetzt werden und sich gut im flüssigen Lackfilm orientieren können und andererseits mit der umgebenden Bindemittelmatrix einen innigen Verbund eingehen und daher die vorstehend beschriebenen anwendungstechnischen Nachteile nicht zeigen.

50 [0008] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Ausgangspigment eine Schicht aus wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete endständige funktionelle Gruppen aufweist, von denen wenigstens eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist, und das Effektpigment weiterhin eine Teilchengröße zwischen 1 und 200 µm besitzt und das Verhalten eines non-leafing Pigments zeigt.

55 [0009] Mindestens eine nach außen, d.h. zum Bindemittel gerichtete funktionelle Gruppe des erfindungsgemäßen Effektpigments kann dabei mit dem Bindemittel chemisch in einer Art Vernetzungsreaktion reagieren. Aufgrund der resultierenden starken kovalenten Bindungskräfte an der Grenzfläche Pigment/Bindemittel kann Wasserdampf in der

fertigen Beschichtung nur noch schwer in die pigmentierte Bindemittelmatrix eindiffundieren. Durch die starke Belegung der Pigmente mit dem Bindemittel des Basislacks, die durch die relativ gute Benetzbarkeit der mit dem reaktiven Orientierungsmittel beschichteten Metallpigmente verursacht wird, kann es nicht zur Kondensation und damit Einlagerung von Wasser zwischen Klarlack und Basislack kommen. Deshalb sind selbst mit Lösungsmittel (z.B. Wasser) gequollene Beschichtungen sehr scherestabil und schlagfest. Ein derart behandeltes Effektpigment ist demnach ein "chemischer Bestandteil" des umgebenden Mediums geworden.

[0010] Bei den erfindungsgemäßen Effektpigmenten handelt es sich entweder um Metallpigmente wie Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Goldbronze-, Titan-(EP 0 796 688), Zirkonium-, Zinn-, Eisen-(EP 0 673 980), und Stahlpigmente oder um Pigmente aus Legierungen der oben erwähnten Metalle. Weiterhin können die Effektpigmente aus plättchenförmigem Glas, Al_2O_3 , SiO_2 (EP 0 803 550 A2), TiO_2 , oder Glimmer bestehen. Auch Mehrschichtpigmente (DE 44 05 492 A1, EP 0 708 154; DE 196 18 569) oder Perlglanzpigmente oder Mischungen hiervon können erfindungsgemäß beschichtet werden. Die Pigmente können eine Beschichtung aus Metalloxiden wie SiO_2 (z.B.: U.S. 2 885 366, U.S. 3.954.496, EP 0 678 561, DE 195 01 307, EP 0 708 155), TiO_2 (z.B.: 0 338 428), Al_2O_3 (z.B.: DE 195 20 312, EP 0 560 144) und Fe_2O_3 (z.B.: EP 0 033 457, EP 0 806 457) oder organischen Polymeren wie Acrylat, Methacrylat usw. (z.B.: DE 40 30 727, EP 0 416 369) tragen. Die Teilchengröße liegt zwischen 1 und 200 μm .

[0011] Die beschriebenen Anforderungen an ein Orientierungshilfsmittel erfüllt erfindungsgemäß ein Haftvermittler, der zwei oder mehr funktionelle Gruppen trägt. Eine Gruppe des Haftvermittlers reagiert mit der gegebenenfalls mit Oxiden belegten Oberfläche des Effektpigmentes. Hier kommen Alkoxysilylgruppen (z.B. Methoxy-, Ethoxysilane), Halogensilane (z.B. Chlor-) oder saure Gruppen von Phosphorsäureestern- bzw. Phosphonsäuren und Phosphonsäureestern in Betracht. Über einen mehr oder weniger langen Spacer sind die beschriebenen Gruppen mit einer zweiten, lackfreundlichen Gruppe verknüpft. Bei diesem Spacer handelt es sich um unreaktive Alkylketten, Siloxane, Polyether, Thioether oder Urethane bzw. Kombinationen dieser Gruppierungen der allgemeinen Formel $(\text{C},\text{Si})_n\text{H}_m(\text{N},\text{O},\text{S})_x$ mit $n = 1 - 50$, $m = 2 - 100$ und $x = 0 - 50$. Bei der lackfreundlichen Gruppe handelt es sich vorzugsweise um Acrylate, Methacrylate, Vinylverbindungen, Amino- oder Cyanogruppen, Isocyanate, Epoxy-, Carboxy- oder Hydroxygruppen. Diese Gruppen reagieren beim Einbrennen bzw. Aushärten der Beschichtung mit dem umgebenden Medium chemisch in einer Vernetzungsreaktion nach den bekannten chemischen Reaktionsmechanismen.

[0012] Die erfindungsgemäßen Effektpigmente werden hergestellt durch Rühren und Erwärmen der Ausgangspigmente in einem organischen Lösungsmittel, Versetzen mit einer Lösung einer Base in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel, Zugabe des Oberflächenmodifizierungsmittels, Abkühlen nach 15 min bis 24 Stunden Reaktionszeit und Absaugen. Der erhaltene Filterkuchen kann bei ca. 60° - 130°C im Vakuum getrocknet werden.

[0013] Oberflächenmodifizierungsmittel auf Silanbasis sind beispielsweise in DE 40 11 044 C2 beschrieben. Oberflächenmodifizierungsmittel auf Phosphorsäurebasis sind u. a. als Lubrizol® 2061 und 2063 von der Firma LUBRIZOL (Fa. Langer&Co.) erhältlich.

[0014] Das Oberflächenmodifizierungsmittel kann auch durch chemische Reaktion aus geeigneten Ausgangsstoffen direkt auf dem Pigment erzeugt werden. In diesem Fall werden die Effektpigmente ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel gerührt und erwärmt. Dann werden sie mit der Lösung einer Base versetzt. Für die mit Wasser reagierenden Metalleffektpigmente werden vorzugsweise organische Amine, für die mineralischen Effektpigmente überwiegend mineralische Basen eingesetzt. Anschließend wird ein Haftvermittler zugeben, der mit den Effektpigmenten chemisch reagiert und fest auf der Pigmentoberfläche angebunden wird. Über eine weitere funktionelle Gruppe wird dieser Haftvermittler anschließend gegebenenfalls in Gegenwart eines Initiators (Radikalbildner, Säuren, Basen, etc.) mit einem Vernetzer umgesetzt, wobei jedoch nur ein Teil der funktionellen Gruppen des Vernetzers mit dem Haftvermittler abreagiert und ein anderer Teil frei, d.h. weiter reaktionsfähig bleibt. Nach ca. 1 - 6 h Reaktionszeit wird die Pigmentsuspension abgekühlt und abgesaugt. Der so erhaltene Filterkuchen kann bei 60° - 130°C im Vakuum getrocknet werden.

[0015] Die Reaktion kann auch in einem Lösemittel durchgeführt werden, in dem die beschichteten Effektpigmente später angepasst werden und zum Einsatz gelangen. Ein Trocknungsschritt wird dadurch überflüssig.

Als spezielle Beispiele für Haftvermittler können beispielsweise vernetzbare organofunktionelle Silane aufgeführt werden, die sich nach der Hydrolyse mit ihren reaktiven Si-OH Einheiten auf der (teilweise oxidischen) Oberfläche der Effektpigmente verankern. Die potentiell vernetzbaren organischen Gruppen können später mit den Lackbindemitteln abreagieren. Beispiele für vernetzbare organofunktionelle Silane sind:

[0016] Vinyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, N-Ethylamino-N-propyldimethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylethylchlorosilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldichlorosilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrichlorosilan, Phenylvinylidiethoxysilan, Phenylallyldichlorosilan, 3-Isocyanatopropoxytriethoxysilan, Methacryloxypropenyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan, 1,2-Epoxy-4-(ethyltriethoxysilyl)-cyclohexan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 2-Acryloxyethyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypro-

pyltris(propoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxy)silan. Besonders bevorzugt ist 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

[0017] Diese und weitere Silane sind kommerziell z.B. bei ABCR GmbH & Co., D-76151 Karlsruhe, oder der Firma Siventio Chemie GmbH, D-40468 Düsseldorf, erhältlich.

[0018] Auch Vinylphosphonsäure bzw. Vinylphosphonsäurediethylester können als Haftvermittler hier aufgeführt werden (Hersteller: Hoechst AG, Frankfurt am Main).

[0019] Werden Acrylat-/Methacrylatsilane als Haftvermittler eingesetzt, können folgende mehrfach funktionellen Acrylate bzw. Methacrylate als Vernetzer eingesetzt werden:

[0020] Tetraethylenglycoldiacrylat (TEGDA), Triethylenglycoldiacrylat (TIEGDA), Polyethylenglycol-400-diacrylat (PEG400DA), 2,2'-Bis(4-acryloxyethoxyphenyl)propan, Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA), Diethylenglycoldimethacrylat (DEGDMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TRGDMA), Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), 1,3-Butandiol dimethacrylat (1,3-BDDMA), 1,4-Butandiol dimethacrylat (1,4-BDDMA), 1,6-Hexandiol dimethacrylat (1,6-HDDMA), 1,12-Dodecandiol dimethacrylat (1,12-DDDMA), Neopentylglycoldimethacrylat (NPGDMA), Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und 1,6-Hexandiol diacrylat (1,6-HDDA). Besonders bevorzugt ist Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

[0021] Bei der Verwendung von Epoxysilanen als Haftvermittler können beispielsweise folgende mehrfach funktionellen Amine als Vernetzer eingesetzt werden: 3,3-Dimethyl-4,4-diaminodicyclohexylmethan, Ethylendiamin, Triethylentetramin, meta-Xylylendiamin, N-Aminoethylpiperazin, 2-Methyl-1,5-pentamethylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin.

[0022] Werden Aminosilane als Haftvermittler eingesetzt, so können z.B. folgende mehrfach funktionelle Epoxyverbindungen als Vernetzer verwendet werden: 1,4-Butandiol diglycidylether, Glycerintriglycidether, Neopentylglycoldiglycidylether, Pentaerythritpolyglycidether, 1,6-Hexandiol diglycidether, Polypropylenglycoldiglycidylether, Trimethylolpropan triglycidether.

[0023] Die genannten Acrylate und Methacrylate sind beispielsweise erhältlich bei der Firma Elf Atochem, D-40401 Düsseldorf, der Firma Röhm, Darmstadt und der Firma Servo, 7490 AA Delden (Niederlande). Alle erwähnten mehrfach funktionellen Amine und Epoxyverbindungen sind kommerziell verfügbar, so z.B. bei der Firma UPPC, D-88487 Mietingen-Baltringen.

[0024] Als thermische Initiatoren kommen handelsübliche organische Peroxide, aber auch anorganische Peroxide und Diazoverbindungen in Frage.

Beispiele für solche Peroxide sind Diacetylperoxide wie Acetyl-cyclohexan-sulfonylperoxid, Bis (2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisobutylperoxydicarbonat, Di-nbutylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dicyclohexyl-peroxydicarbonat, Alkylperester (z.B. Cumylperoxydecanoat, t-Butyl-peroxydecanoat, t-Amyl-perpivalat, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butylperisobutyrat, t-Butylperbenzoat), Dialkylperoxide (z.B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, Di(t-butylperoxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid oder 2,5-Dimethylhexan-3,2,5-di-t-butylperoxid), Perketale (z.B. 1,1'-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Methylcyclohexanonperoxid oder Acetylacetonperoxid), Alkylhydroperoxide (z.B. Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid), Azoverbindungen (z.B. 4,4'-Azo-bis(4-cyanvaleriansäure), 1,1'-Azo-bis(cyclohexancarbonsäurenitril), 2,2'-Azobis(isobuttersäureamidin) dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(isobuttersäurenitril) oder Persulfate wie Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat. Besonders bevorzugt ist 2,2'-Azo-bis(isobuttersäurenitril).

[0025] Die genannten Verbindungen sind kommerziell erhältlich bei Aldrich Chemie, D-89552 Steinheim.

[0026] Einsatzgebiete der beschriebenen Erfindung sind in erster Linie wäßrige Lacke und Druckfarben. Hier sorgt das beschriebene Verfahren für eine brillante Optik der Effektpigmente bei gleichzeitig guter Haftung (Gitterschnitt, Tesatest) und mechanischer Stabilität (Steinschlagtest). Die gute Haftung der Beschichtung bleibt auch bei der Einwirkung von aggressiven Medien wie Kondenswasser erhalten (z. B. Schweißwassertest nach DIN 50 017). Auch in Pulverlacken und Kunststoffen verbessert die Erfindung den Verbund der Pigmente mit dem umgebenden Medium und damit die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Beschichtungssystems.

[0027] Erfindungsgemäß ist es auch möglich, auf dem Ausgangspigment eine Schicht vorzusehen, die nebeneinander eins oder mehrere der eingangs erwähnten hydrophobierenden Alkylsilane (z. B. in der EP 0 634 459 A2 beschrieben) und wenigstens eins der hier beschriebenen reaktiven Orientierungshilfsmittel enthält. Je nach den speziellen Anforderungen an das Pigment kann der Anteil des hier beschriebenen Oberflächenmodifizierungsmittels in dieser Schicht grundsätzlich zwischen 10 % und 100 % betragen. Besonders bevorzugt ist es aber wenn der Anteil 10, 30, 50, 75 oder 100 % beträgt, da hierdurch eine Abstufung der wirkenden Bindungskräfte erhalten wird, die den häufigsten Anforderungen in der Praxis gerecht wird. Hierdurch wird sowohl eine verbesserte und entsprechend dem Gehalt an reaktiven Orientierungshilfsmittel stärkere Orientierung der Pigmente im Lack als auch eine verstärkte Einbindung im ausgehärteten Lackfilm erreicht.

[0028] Allgemein ist zu erwähnen, daß die mit einer Schicht aus einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel beschichteten erfindungsgemäßen Aluminiumpigmente sich deutlich leichter dispergieren lassen als beispielsweise chromatierte Aluminium-Typen (z. B. Hydrolux-Typen, Eckart-Werke). Das Dispergieren von Al-Pigmenten ist ein kritischer Schritt, da durch das Einbringen von hohen Scherenergien die Al-Flakes mechanisch geschädigt werden können. Lackfilme mit diesen geschädigten Pigmenten zeigen ein unerwünschtes "vergrautes" Aussehen (der metallische Glanz dieser Beschichtungen läßt deutlich nach).

[0029] Farben und Druckfarben, die plättchenförmige Pigmente enthalten, sind insofern problematisch in der Handhabung, als die Pigmente infolge ihrer Größe und Dichte im Vergleich zum sie umgebenden Medium sich leicht absetzen und dann zu einem festen Sedimentkuchen zusammenbacken können. Dies gilt hauptsächlich für mineralische und oxidische Effektpigmente. Die hier beschriebenen erfindungsgemäßen Pigmente setzen sich im Vergleich zum nicht beschichteten Ausgangsmaterial in einem Lack nicht so leicht als Bodensatz ab, bzw. sind nach Sedimentation deutlich leichter wieder redispersierbar.

[0030] Oberflächenmodifizierte plättchenförmige Pigmente mit verbessertem Absetz- und Aufrührverhalten wurden bereits beschrieben. In der EP 0 515 928 wird die Beschichtung von Pigmenten mit einem Polyacrylat oder Polymethacrylat bzw. deren Salzen erwähnt. Es werden keine genaueren Angaben zu den eingesetzten Polyacrylaten gemacht, so daß auch der strukturelle Aufbau der Beschichtung unbekannt ist. Diese Beschichtung trägt auch nicht zur Verbesserung der Orientierung und damit den optischen Eigenschaften der Pigmente bei; auch kann diese Beschichtung keinen Beitrag zu einer Steuerung des Benetzungsverhaltens bzw. zu einer verbesserten Haftung leisten.

[0031] In der EP 0 523 357 werden plättchenförmige Substrate beschrieben, die zur Verbesserung des Absetz- und Aufrührverhaltens mit einem Modifizierungsreagenz bestehend aus Bindemittel und faserförmigen Partikeln beschichtet sind. Die Fasern verhindern, daß sich die beschichteten Substrate auf Grund der sterischen Abstoßung aufeinanderlegen und damit eine starke Adhäsion aufeinander ausüben können. Die Fasern sind/werden jedoch nicht chemisch fest auf der Pigmentoberfläche bzw. im Bindemittelmedium verankert, so daß die Fasern sich ablösen können und die Rheologie des Lacks bzw. der Druckfarbe negativ beeinflussen können.

[0032] In der PCT WO 96/32446 werden verschiedene Epoxidgruppen aufweisende Verbindungen beschrieben, die zusammen das Absetzverhalten und auch die Bewitterung von plättchenförmigen Pigmenten verbessern sollen. Da nur gleichartige Reaktivgruppen vorhanden sind, ist ein gezielter und gerichteter Aufbau eines reaktiven Orientierungsmittels auf der Pigmentoberfläche nicht möglich.

[0033] Passivierte Al-Pigmente für den Einsatz in wäßrigen Basislacken (EP 0 259 592) werden unter anderem als wäßrige Pigmentpasten hergestellt. Die Lagerstabilität solcher nach EP 0 259 592 hergestellten Pasten ist zeitlich stark limitiert, da trotz Passivierung die stark exotherme Reaktion von Wasser mit Aluminium unter Bildung von Wasserstoff nicht ganz gestoppt werden kann. Die beschriebenen modifizierten neuen Pigmenttypen auf Aluminumbasis zeigen gegenüber passivierten chromatierten Aluminium-Typen (Hydrolux-Typen, Eckart-Werke) deutlich verlängerte Lagerstabilitäten.

[0034] Tabelle 1 vergleicht die anwendungstechnischen Eigenschaften verschiedener beschichteter Aluminiumpigmente (Feinheit $D_{50} = 18 - 20 \mu\text{m}$) in einem handelsüblichen wäßrigen Lacksystem. Es zeigt sich deutlich, daß die SiO_2 -beschichtete und mit den beschriebenen Haftvermittlern oberflächenmodifizierte Pigmentqualität V2521 das Eigenschaftsprofil handelsüblicher chromatierter Typen (Hydrolux 8154, Eckart-Werke) mindestens erreicht und teilweise sogar übertrifft. Bei der Type V2421 handelt es sich um SiO_2 -beschichtete Pigmente, die mit Alkylsilanen modifiziert sind, während das am Markt erhältliche PCR 8154 (Eckart-Werke) mit reinem SiO_2 beschichtet ist.

Tabelle 1:

ME-Werte, Schwitzwassertest und Steinschlagtest beschichteter Aluminiumpigmente. Schichtaufbau: Phosphatiertes Stahlblech, KTL, Füller, handelsüblicher Wasserbasislack auf Polyurethan/Polyacrylatbasis, IK-High-Solid-Klarlack.			
Type ¹	ME-Wert ²	Glitterschnitt Gtc ³	Steinschlag-test ⁴
PCR 8154	284	-	-
Hydrolux 8	400	+	+
154			

- = nicht ausreichend

+ = gut

++ = sehr gut

¹ Ausführliche Beschreibung im Text

² Messung mit Goniophotometer GP 3 (Fa. Zeiss), typische Werte

³ Prüfung unmittelbar nach einem Schwitzwassertest gemäß DIN 50 017.

⁴ 450 g Stahlkugeln (ϕ 3 - 5 mm) werden in einem senkrechten Rohr (6 m Länge) im freien Fall beschleunigt und treffen am Rohrende auf das wie beschrieben lackierte Blech.

EP 1 084 198 B1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Type ¹	ME-Wert ²	Gitterschnitt Gtc ³	Stielschlag-test ⁴
V2421	414	-	-
V2521	383	+ / ++	+ / ++

- = nicht ausreichend

+ = gut

++ = sehr gut

¹ Ausführliche Beschreibung im Text

² Messung mit Gonphotometer GP 3 (Fa. Zeiss), typische Werte

³ Prüfung unmittelbar nach einem Schwitzwassertest gemäß DIN 50 017.

⁴ 450 g Stahlkugeln (ϕ 3 - 5 mm) werden in einem senkrechten Rohr (6 m Länge) im freien Fall beschleunigt und treffen am Rohrende auf das wie beschrieben lackierte Blech.

Beispiel 1:

[0035] 100 g beschichtetes Aluminiumpigment (z. B. PCR 8154, Eckart-Werke) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt. Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser versetzt. Nach 5 weiteren Minuten wird 1 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben, unmittelbar gefolgt von 30 mg α, α' -Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere 4 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet. Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet (10 min). Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

Beispiel 2:

[0036] 100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel 1 beschrieben modifiziert. Statt 2,34 g Triethylamin werden 1,17 g Ethylendiamin verwendet.

Beispiel 3:

[0037] 100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z.B. Flonac MI 11, Eckart-Werke) werden wie in Beispiel 1 beschrieben modifiziert. Als Base werden 26 ml 1 N KOH verwendet.

Beispiel 4:

[0038] 100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel 1 beschrieben modifiziert. Statt 1 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wird 1 g Vinyltrimethoxysilan verwendet.

Beispiel 5:

[0039] 100 g oxidiertes Aluminiumpigment (z. B. gemäß PCT/DE96/00890) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt. Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser versetzt. Nach 5 weiteren Minuten werden 2 g Urethanmethacrylat-alkoxysilan (H. Wolter et al., Polymer & Materials Research Symposium 1993, Bayreuth, S. 14 - 17) zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben, unmittelbar gefolgt von 50 mg α, α' -Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere 6 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet. Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet (10 min). Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

Beispiel 6:

[0040] Wie Beispiel 5, jedoch werden statt Urethanmethacrylat-alkoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat (siehe Beispiel 5) 3 g des Adduktes von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan an Trimethylolpropantrimethacrylat (H. Wolter

et al., Mat. Res. Soc. Symp Proc. Vol. 271, S. 719, 1992) verwendet.

Beispiel 7:

5 [0041] Wie Beispiel 6, jedoch unter Verwendung eines marktüblichen Trialkoxysilyl-substituierten Polyethylenimins.

Beispiel 8:

10 [0042] Wie Beispiel 6, aber unter Zusatz eines handelsüblichen Polyethylen/Acrylsäure-Copolymeren.

Beispiel 9:

15 [0043] Wie Beispiel 1, wobei jedoch eine Mischung aus 1 g 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan und 1 g Hexadecyltrimethoxysilan anstelle von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat verwendet wird.

Beispiel 10:

20 [0044] Wie Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z. B. Flonac MI 11, Eckart-Werke).

Patentansprüche

- 25 1. Mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtetes Effektpigment,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ausgangspigment eine Schicht mit wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete, endständige funktionelle Gruppen aufweist, von denen wenigstens
30 eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist, und das Effektpigment weiterhin eine Teilchengröße zwischen 1 und 200 µm besitzt und das Verhalten eines non-leafing Pigments zeigt.
2. Effektpigment nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
35 daß das Oberflächenmodifizierungsmittel in monomerer oder polymerer Form vorliegt.
3. Effektpigment nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
40 daß das Oberflächenmodifizierungsmittel über eine Reaktion der wenigstens einen funktionellen Gruppe aus $(\text{RO})_3\text{Si}-$, $(\text{RO})_2\text{RSi}-$, $\text{R}_{(3-z)}\text{X}_z\text{Si}-$, $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_x(\text{OH})_y-\text{O}-$, worin innerhalb einer funktionellen Gruppe R gleich oder unterschiedlich sein kann und jeweils C_nH_m darstellt, wobei $n = 1 - 30$, $m = 3 - 61$, $z = 1 - 3$ und worin $\text{X} = \text{Cl}$, Br sowie $x = 0 - 2$, $y = 0 - 2$ und $x + y = 2$ und $w = 0$ oder 1, chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.
- 45 4. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Spacer aus Alkylketten, Silanen, Siloxanen, Polyethern, Thioethern oder Urethanen bzw. Kombinationen dieser Gruppierungen mit der allgemeinen Formel $(\text{C},\text{Si})_n\text{H}_m(\text{N},\text{O},\text{S})_x$ mit $n = 0 - 50$, $m = 0 - 100$ und $x = 0 - 50$ besteht.
- 50 5. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei wenigstens einer weiteren vorhandenen funktionellen Gruppe um ein Acrylat, Methacrylat, Isocyanat, eine Vinylverbindungen, Aminogruppe, Cyanogruppe, Epoxygruppe oder Hydroxygruppe handelt.
- 55 6. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Effektpigment aus der Gruppe Aluminium, Kupfer, Zink, Goldbronze, Titan, Zirkonium, Zinn, Eisen, Stahl und/oder Legierungen von diesen, Glas, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Glimmer oder Mehrschichtpigmenten oder Perl-

EP 1 084 198 B1

glanzpigmenten oder Mischungen hiervon ausgewählt ist.

7. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
5 **daß** das Effektpigment mit einer Schicht aus einem oder mehreren Metalloxiden/(en) aus der Gruppe Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Eisenoxid und/oder organischen Polymeren, wie Acrylat, Methacrylat, belegt ist.
8. Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 **dadurch gekennzeichnet,**
daß neben dem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel ein Alkylsilan in derselben Schicht vorliegt.
9. Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 **daß** das reaktive Oberflächenmodifizierungsmittel in der Schicht in einem Anteil von 10 bis 100 % enthalten ist, wobei Anteile von 10, 30, 50, 75 und 100 % bevorzugt sind.
10. Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach einem, der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 **daß** das Ausgangspigment erwärmt wird, mit einer Lösung einer Base in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel versetzt wird, das Oberflächenmodifizierungsmittel zugegeben und nach 15 Minuten bis 24 Stunden abgekühlt und abgesaugt wird und der erhaltene Filterkuchen dann bei ca. 60 bis 130 °C im Vakuum getrocknet wird.
11. Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
daß das Oberflächenmodifizierungsmittel durch chemische Reaktion aus geeigneten Komponenten direkt auf der Oberfläche des Ausgangspigments erzeugt wird.
12. Verwendung eines mit Orientierungshilfsmitteln beschichteten Effektpigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9
30 zur Herstellung von Farben, Druckfarben, Lacken, Beschichtungen, und Kunststoffen, zur Einfärbung von Keramiken sowie in kosmetischen Zubereitungen und Schreib-, Mal- und Zeichenstiften.

Claims

- 35 1. Effect pigment coated with surface modifiers, **characterized in that** the starting pigment has a layer comprising at least one reactive surface modifier, the surface modifier being a compound containing at least two terminal functional groups, different from one another and distanced by a spacer, of which at least one functional group is attached chemically to the starting pigment, and the effect pigment further possesses a particle size of between
40 1 and 200 µm and exhibits the behaviour of a non-leafing pigment.
2. Effect pigment according to Claim 1, **characterized in that** the surface modifier is in monomeric or polymeric form.
- 45 3. Effect pigment according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the surface modifier is attached chemically to the starting pigment by reaction of the at least one functional group comprising $(\text{RO})_3\text{Si}-$, $(\text{RO})_2\text{RSi}-$, $\text{R}_{(3-z)}\text{X}_z\text{Si}-$, $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_x(\text{OH})_y-\text{O}-$, in which within one functional group R may be identical or different and is in each case C_nH_m , where $n = 1 - 30$, $m = 3 - 61$ and $z = 1 - 3$, and in which $\text{X} = \text{Cl}$ or Br and also $x = 0 - 2$, $y = 0 - 2$ and $x + y = 2$ and $w = 0$ or 1.
- 50 4. Effect pigment according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the spacer is composed of alkyl chains, silanes, siloxanes, polyethers, thioethers or urethanes and/or combinations of these groups having the general formula $(\text{C}, \text{Si})_n\text{H}_m(\text{N}, \text{O}, \text{S})_x$ where $n = 0 - 50$, $m = 0 - 100$ and $x = 0 - 50$.
- 55 5. Effect pigment according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** at least one further functional group present comprises an acrylate, methacrylate, isocyanate, a vinyl compound, amino group, cyano group, epoxy group or hydroxyl group.
6. Effect pigment according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the effect pigment is selected from the

EP 1 084 198 B1

group consisting of aluminium, copper, zinc, gold bronze, titanium, zirconium, tin, iron, steel and/or alloys of these, glass, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 or mica or multilayer pigments or pearlescent pigments or mixtures thereof.

- 5 7. Effect pigment according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the effect pigment is covered with a layer of one or more metal oxides from the group consisting of silicon dioxide, titanium dioxide, aluminium oxide, tin oxide, zinc oxide, iron oxide and/or organic polymers, such as acrylate or methacrylate.
8. Effect pigment according to any of the preceding claims, **characterized in that** besides the reactive surface modifier an alkylsilane is present in the same layer.
- 10 9. Effect pigment according to any of the preceding claims, **characterized in that** the reactive surface modifier is present in the layer in a fraction of from 10 to 100%, fractions of 10, 30, 50, 75 and 100% being preferred.
- 15 10. Process for preparing an effect pigment according to any of the preceding claims, **characterized in that** the starting pigment is heated, a solution of a base in water or in another solvent is added, the surface modifier is added, and after from 15 minutes to 24 hours the mixture is cooled and filtered with suction and the resulting filter cake is then dried in vacuo at from about 60 to 130°C.
- 20 11. Process for preparing an effect pigment according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** the surface modifier is generated directly on the surface of the starting pigment from appropriate components by chemical reaction.
- 25 12. Use of an effect pigment coated with orientation aids, according to one of Claims 1 to 9, for producing paints, printing inks, varnishes, coatings and plastics, for colouring ceramics, and also in cosmetic preparations and writing, painting and drawing implements.

Revendications

- 30 1. Pigment à effet recouvert d'un agent modificateur de surface, **caractérisé en ce que** le pigment de départ présente une couche comportant au moins un agent modificateur de surface réactif, l'agent modificateur de surface consistant en un composé qui présente au moins deux groupes fonctionnels terminaux différents l'un de l'autre et écartés par un agent d'espacement, dont l'un au moins est fixé chimiquement au pigment de départ par un groupe fonctionnel, et **en ce que** le pigment à effet possède au surplus une taille de particules comprise entre 1 et 200 μm , et présente une certaine teneur en pigment non feuilleté.
- 35 2. Pigment à effet selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent modificateur de surface se présente sous forme monomère ou polymère.
- 40 3. Pigment à effet selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'agent modificateur de surface est fixé chimiquement au pigment de départ par réaction avec ledit groupe fonctionnel choisi entre les groupes $(\text{RO})_3\text{Si}-$, $(\text{RO})_2\text{RSi}-$, $\text{R}_{(3-z)}\text{X}_z\text{Si}-$, $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_x(\text{OH})_y-\text{O}_w-$, groupes dans lesquels les groupes fonctionnels R peuvent être les mêmes ou différents, et représentent chacun C_nH_m , dans laquelle $n = 1 - 30$, $m = 3 - 61$, $z = 1 - 3$ et $\text{X} = \text{Cl}$, Br ainsi que $x = 0 - 2$, $y = 0 - 2$ et $x + y = 2$ et $w = 0$ ou 1.
- 45 4. Pigment à effet selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'agent d'espacement consiste en une chaîne alkylée, un silane, un siloxane, un poly-éther, un thio-éther ou un uréthane, ou en des combinaison de ces groupes ayant la formule générale $(\text{C}, \text{Si})_n\text{H}_m(\text{N}, \text{O}, \text{S})_x$, dans laquelle $n=0-50$, $m=0-100$ et $x=0-50$.
- 50 5. Pigment à effet selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins un autre groupe fonctionnel constitué par un acrylate, un méthacrylate, un isocyanate ou un composé vinylique, un groupe amino, un groupe cyano, un groupe époxy ou un groupe hydroxy.
- 55 6. Pigment à effet selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le pigment à effet est choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le cuivre, le zinc, le bronze doré, le titane, le zirconium, l'étain, le fer, l'acier et/ou des alliages des précédents, du verre, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ou des pigments à base de mica, ou des pigments à couches multiples ou des pigments nacrés ou des mélanges de précédents.

EP 1 084 198 B1

- 5
7. Pigment à effet selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le pigment à effet est recouvert d'une couche d'un ou plusieurs oxydes métalliques choisis dans le groupe constitué par la silice, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de fer et/ou des polymères organiques tels que des acrylates ou des méthacrylates.
8. Pigment à effet selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, outre l'agent modificateur de surface réactif, ladite couche comporte un alkylsilane.
- 10
9. Pigment à effet selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent modificateur de surface réactif est présent dans la couche en proportion allant de 10 à 100%, de préférence de 10, 30, 50, 75 ou 100%.
- 15
10. Procédé pour la préparation d'un pigment à effet selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le pigment de départ est échauffé, modifié au moyen d'une solution d'une base dans l'eau ou dans un autre agent dissolvant, additionné à un agent modificateur de surface et refroidi après 15 minutes à 24 heures et filtré sous aspiration, tandis que le gâteau filtré obtenu est séché à environ 60 à 130°C sous vide.
- 20
11. Procédé pour la préparation d'un pigment à effet selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'agent modificateur de surface est obtenu par réaction chimique des composés appropriés directement avec la surface du pigment de départ.
- 25
12. Utilisation d'un pigment à effet recouvert d'un agent adjuvant d'orientation selon l'une des revendications 1 à 9 en vue de la préparation de colorants, d'agents d'impression, de laques, de recouvrements et de matières artificielles, en vue de la coloration de produits céramiques ainsi que dans des préparations cosmétiques et des instruments pour l'écriture, la peinture et le dessin.